

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-334877

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01G 9/02

H01M 4/02

H01M 6/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-121125

(71)Applicant : IMRA AMERICA INC

(22)Date of filing : 30.04.1998

(72)Inventor : DELNICK FRANK M DR

(30)Priority

Priority number : 97 847098 Priority date : 01.05.1997 Priority country : US

(54) MANUFACTURE OF POROUS SEPARATOR FOR BATTERY AND BATTERY USING THE SEPARATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous separator member which is thin, easily manufactured, and manufactured at low cost by arranging separator precursor solution containing a solid granular material and polymer binder at a prescribed ratio on an electrode and changing this separator precursor solution into a porous composite separator to be jointed with the electrode.

SOLUTION: A thin layer of separator precursor solution is printed on an electrode surface of an electrochemical battery electrode. Second, the thin layer of the separator precursor solution is vulcanized on the electrode, so as to be changed into a microporous composite separator member. The separator precursor solution is constituted of an ink composed of a solid granular material, dispersed in polymer binder solution dissolved in appropriate solvent. It is preferable to use silica aerosol, which is a main component of a print separator for the solid granular material. In the separator precursor solution, the ratio of the binder to the solid granular material is selected between 5/95 and 50/50.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-334877

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 M	2/16	H 0 1 M	2/16 P
H 0 1 G	9/02		4/02 B
H 0 1 M	4/02		6/02 Z
	6/02		10/40 B
	10/40	H 0 1 G	9/00 3 0 1 C
		審査請求 未請求 請求項の数41 O L (全 11 頁)	

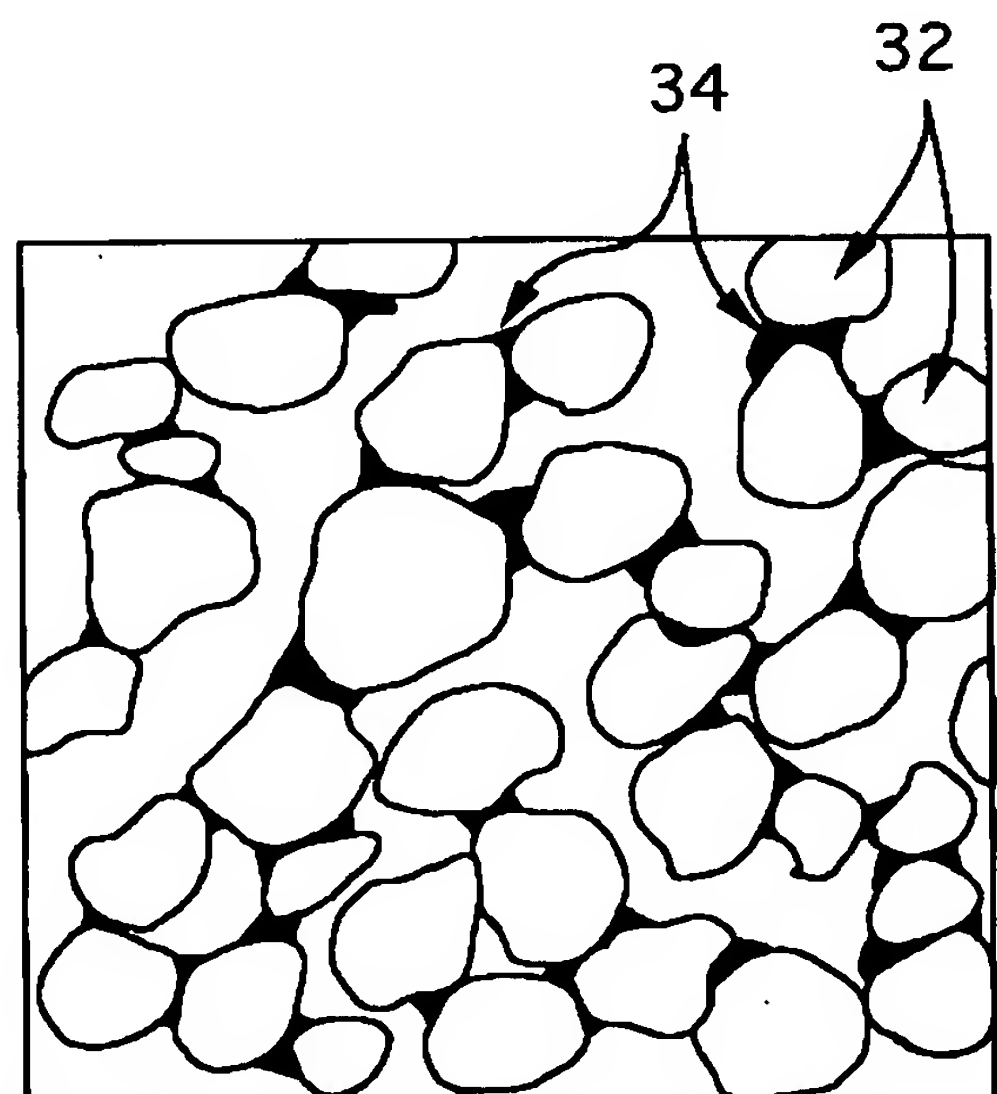
(21) 出願番号	特願平10-121125	(71) 出願人	593185670 イムラ アメリカ インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ミシガン州48105 アン アーバー ウッドリッジ・アベニュー1044
(22) 出願日	平成10年(1998) 4 月30日	(72) 発明者	フランク エム デルニック アメリカ合衆国 ミシガン州 デクスター フレミング通9700番地
(31) 優先権主張番号	0 8 / 8 4 7 0 9 8	(74) 代理人	弁理士 大川 宏
(32) 優先日	1997年 5 月 1 日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 電池用多孔性セパレータの製造方法及びそのセパレータを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 薄型で、製造容易で、安価で、多孔性で、化学的不活性で、電気化学的不活性で、不溶性で、熱的安定で、親液性で、整合性よく接合されるセパレータ部材を提供する。

【解決手段】 電気化学電池用多孔性複合セパレータ層の製造方法であって、電気化学電池の電極上にセパレータ前駆体溶液の薄い層を印刷する工程とセパレータ前駆体溶液の薄い層を加硫して微孔性複合セパレータ構造に変化させる工程よりなる。好適実施例では、セパレータ前駆体溶液は適切な溶剤に溶かしたポリマー結合剤溶液に分散したシリカエアロゲル充填材料を含むインクで構成される。この方法により課題の複合セパレータの製造が可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極を有する電気化学電池用多孔性複合セパレータの製造方法であって、

該電極上に、固体粒状材料とポリマー結合剤とを、該固体粒状材料に対する該結合剤の比率を5/95から50/50の範囲から選択した比率で含んだセパレータ前駆体溶液を配置する工程と、

該セパレータ前駆体溶液を、該電極に接合する該多孔性複合セパレータに変化させる工程よりなることを特徴とする多孔性複合セパレータの製造方法。

【請求項2】 上記固体粒状材料は、シリカエアロゲル、ガス化シリカ、シリカゲル、シリカハイドロゲル、シリカキセロゲル、シリカゾル、コロイド質シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリン、タルク、ケイ藻土、カルシウムシリケート、カルシウムカーボナイト、マグネシウムカーボナイト、およびこれらの混合物のグループより選択された1種である請求項1記載の方法。

【請求項3】 上記ポリマー結合剤は、ポリ塩化ビニル、ポリビニリデン、フルオライドーヘキサフルオロプロピレン、コポリマーおよびエチレンプロピレンヘキサディエンモノマーのグループより選択された1種である請求項1記載の方法。

【請求項4】 上記電極上にセパレータ前駆体溶液を配置する工程が印刷技術を用いる工程である請求項1記載の方法。

【請求項5】 上記電極上で上記セパレータ前駆体溶液を変化させる工程が上記セパレータ前駆体溶液を加硫して多孔性セパレータ層を形成する工程である請求項1記載の方法。

【請求項6】 上記多孔性複合セパレータ層の厚さは5 $\mu$ ないし100 $\mu$ である請求項5記載の方法。

【請求項7】 上記加硫工程は、上記セパレータ前駆体溶液を真空炉で90-130℃の温度範囲で加熱する工程を含む請求項5記載の方法。

【請求項8】 電極を有する電気化学電池用多孔性複合セパレータの製造方法であって、

該電極上に質量で60%から95%の1、2、3、4-テトラヒドロナフタレン（THN）溶剤を含むセパレータ前駆体溶液を配置する工程と、

該セパレータ前駆体溶液を加硫して、該電極に密着する多孔性複合セパレータを形成する工程よりなることを特徴とする多孔性複合セパレータの製造方法。

【請求項9】 上記電極上にセパレータ前駆体溶液を配置する工程が印刷技術を用いる工程である請求項8記載の方法。

【請求項10】 上記加硫工程は、上記セパレータ前駆体溶液を真空炉で90-130℃の温度範囲で加熱する工程を含む請求項8記載の方法。

【請求項11】 第一の電極材料層と、

該第一の電極材料層に密着して複数の微細孔を構成し、固体粒状材料と、該固体粒状材料を保持する結合剤とを、該結合剤の該固体粒状材料に対する比率を5/95から50/50の間の選択した比率で有する複合構造を含む該第一の電極材料層上に設けた多孔性複合セパレータ材料層と、

上記多孔性複合層上に設けた第二の電極材料層と、

上記多孔性複合セパレータ材料の該複数の微細孔内に保持され、該第一の電極材料層と該第二の電極材料層間の電導媒体を構成する液体電解質と、を有することを特徴とする電気化学電池。

【請求項12】 上記第一、第二の電極層が酸化物、硫化物、炭素化合物、金属、合金および金属間化合物およびこれらの混合物のグループから選択される材料を含む請求項11記載の電気化学電池。

【請求項13】 上記液体電解質はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとLiClO<sub>4</sub>とを含む請求項11記載の電気化学電池。

【請求項14】 上記固体粒状材料は、シリカエアロゲル、ガス化シリカ、シリカゲル、シリカハイドロゲル、シリカキセロゲル、シリカゾル、コロイド質シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリン、タルク、ケイ藻土、カルシウムシリケート、カルシウムカーボナイト、マグネシウムカーボナイト、およびこれらの混合物のグループから選択される1種である請求項11記載の電気化学電池。

【請求項15】 上記結合剤は、ポリ塩化ビニル、ポリビニリデン、フルオライドーヘキサフルオロプロピレン、コポリマーおよびエチレンプロピレンヘキサディエンモノマーのグループから選択された1種である請求項11記載の電気化学電池。

【請求項16】 第一の電極材料層と、  
該第一の電極材料層に密着して複数の微細孔を構成し、固体粒状材料と、ポリマー結合剤と、該ポリマー結合剤を溶かすための質量で60%から95%の1、2、3、4-テトラヒドロナフタレン（THN）溶剤とを、該結合剤の該固体粒状材料に対する比率を5/95から50/50の間に選択した比率で有する複合構造を含む該第一の電極材料層上に設けた多孔性複合セパレータ材料層と、

上記多孔性複合セパレータ材料層上に設けた第二の電極材料層と、

上記多孔性複合セパレータ材料層の該複数の微細孔内に保持され、上記第一の電極材料層および上記第二の電極材料層間の電導媒体を構成する液体電解質と、を有することを特徴とする電気化学電池。

【請求項17】 上記固体粒状材料は、シリカエアロゲル、ガス化シリカ、シリカゲル、シリカハイドロゲル、シリカキセロゲル、シリカゾル、コロイド質シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリン、タルク、ケ

イ藻土、カルシウムシリケート、カルシウムカーボナイト、マグネシウムカーボナイト、およびこれらの混合物のグループから選択された1種である請求項16記載の電気化学電池。

【請求項18】 上記ポリマー結合剤は、ポリ塩化ビニル、ポリビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン コポリマーおよびエチレンプロピレンヘキサディエン モノマーのグループから選択された1種である請求項16記載の電気化学電池。

【請求項19】 液体電解質浸透型セパレータを有する電気化学電池であって、電極と、機械的支持としても機能する該電極上に設けた固体粒状材料層と；上記液体電解質が上記固体粒状材料層中に浸透するように上記固体粒状材料に対する比率を5/95から50/50の間で選択してある該固体粒状材料を固定する結合剤と、を有することを特徴とする液体電解質浸透型セパレータを有する電気化学電池。

【請求項20】 上記固体粒状材料は、シリカエアロゲル、ガス化シリカ、シリカゲル、シリカハイドロゲル、シリカキセロゲル、シリカゾル、コロイド質シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリン、タルク、ケイ藻土、カルシウムシリケート、カルシウムカーボナイト、マグネシウムカーボナイト、およびこれらの混合物のグループから選択される1種である請求項19記載の電気化学電池。

【請求項21】 上記結合剤は、ポリ塩化ビニール、ポリビニリデン フルオライドーヘキサフルオロプロピレン コポリマーおよびエチレンプロピレンヘキサディエン モノマーのグループから選択される1種である請求項16記載の電気化学電池。

【請求項22】 固体粒状材料と該固体粒状材料用結合剤と該結合剤を溶かすための溶剤とからなり、かつ該固体粒状材料に対する該結合剤の比率を5/95から50/50の間から選択した比率で含んだ溶液を電極上に配置して上記セパレータの連続層を印刷する工程と、上記セパレータの連続層を加硫して、そこに微細孔を形成する工程と、を有することを特徴とする電極を有する電気化学電池用微孔性セパレータの製造方法。

【請求項23】 上記結合剤は、ポリ塩化ビニール、ポリビニリデン フルオライドーヘキサフルオロプロピレン コポリマーおよびエチレンプロピレンヘキサディエン モノマーのグループより選択される1種である請求項22記載の製造方法。

【請求項24】 上記固体粒状材料を、シリカエアロゲル、ガス化シリカ、シリカゲル、シリカハイドロゲル、シリカキセロゲル、シリカゾル、コロイド質シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリン、タルク、ケイ藻土、カルシウムシリケート、カルシウムカーボナイト、マグネシウムカーボナイト、およびこれらの混合物のグループから選択される材料でなした請求項22記載

の製造方法。

【請求項25】 上記加硫工程は、上記電極上の上記セパレータの連続層を真空炉中で約90-130℃で加熱する工程を含む請求項22記載の製造方法。

【請求項26】 上記セパレータの連続層を電極上に印刷する工程はステンシルあるいはスクリーン印刷技術のいずれかを用いる請求項22記載の製造方法。

【請求項27】 電極と、自立しないほど非常に薄く、該電極上に直接支持される固体粒状材料のマトリックスと、該固体粒状材料を液体電解質が浸透可能なオープンマトリックス状に保持し、該固体粒状材料に対する比率は5/95から50/50の間で選択される接着剤と、を有することを特徴とする液体電解質浸透型セパレータを有する電気化学電池。

【請求項28】 上記固体粒状材料を、シリカエアロゲル、ガス化シリカ、シリカゲル、シリカハイドロゲル、シリカキセロゲル、シリカゾル、コロイド質シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリン、タルク、ケイ藻土、カルシウムシリケート、カルシウムカーボナイト、マグネシウムカーボナイト、およびこれらの混合物のグループから選択される材料でなした請求項27記載の電気化学電池。

【請求項29】 上記結合剤を、ポリ塩化ビニール、ポリビニリデン フルオライドーヘキサフルオロプロピレン コポリマーおよびエチレンプロピレンヘキサディエンモノマーのグループから選択される材料でなした請求項27記載の電気化学電池。

【請求項30】 固体粒状材料と該固体粒状材料用ポリマー結合剤と該ポリマー結合剤を溶かすための質量で60%から95%の1、2、3、4-テトラヒドロナフタレン (THN) 溶剤とを有し、該固体粒状材料に対する該結合剤の比率を5/95から50/50の間から選択した比率で含む溶液を電極上に配置してセパレータの連続層を印刷する工程と、

上記セパレータの連続層を加硫して、そこに微細孔を形成する工程と、を含むことを特徴とする電極を有する電気化学電池用微孔性セパレータの製造方法。

【請求項31】 上記固体粒状材料を、シリカエアロゲル、ガス化シリカ、シリカゲル、シリカハイドロゲル、シリカキセロゲル、シリカゾル、コロイド質シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリン、タルク、ケイ藻土、カルシウムシリケート、カルシウムカーボナイト、マグネシウムカーボナイト、およびこれらの混合物のグループから選択される材料でなした請求項30記載の製造方法。

【請求項32】 上記ポリマー結合剤を、ポリ塩化ビニール、ポリビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン コポリマーおよびエチレンプロピレンヘキサディエン モノマーのグループから選択される材料でな



した請求項30記載の製造方法。

【請求項33】 上記電極上に上記溶液を配置する工程は印刷技術を用いる工程である請求項30記載の製造方法。

【請求項34】 上記加硫工程は、上記電極上の上記セパレータの連続層を真空炉で90-130℃の温度範囲で加熱する工程を含む請求項30記載の製造方法。

【請求項35】 電極と、  
該電極上に直接支持された粒子間に空隙を有する非連続で脆弱なシリカ粒子層であって、該シリカ粒子層はシリカ粒子を該シリカ粒子を保持する結合剤とを有し、該結合剤の該シリカ粒子に対する割合を5/95から50/50の間で選択してある、該電極上に直接支持された粒子間に空隙を有する非連続で脆弱なシリカ粒子層と、  
上記空隙に保持される流動性有機溶液電解質と、を含むことを特徴とする電気化学電池。

【請求項36】 上記結合剤を、ポリ塩化ビニル、ポリビニリデン フルオライドヘキサフルオロプロピレン コポリマーおよびエチレン プロピレンヘキサディエン モノマーのグループから選択される材料でなした請求項35記載の電気化学電池。

【請求項37】 上記流動性有機溶液電解質をエチレンカーボネート2体積部とジメチルカーボネート1体積部よりなる溶剤混合物に1.0M  $\text{LiClO}_4$  を含めてなした請求項35記載の電気化学電池。

【請求項38】 電極と、  
シリカ粒子を保持する結合剤を有し、該結合剤の上記シリカ粒子に対する割合を5/95から50/50の間で選択してあり、該電極に隣接して設けた、粒子間に空隙を有するシリカ粒子の非連続で脆弱な層と、  
上記空隙に含まれる流動性有機溶液電解質とを有し、  
該電解質で充填されたセパレータの比抵抗に対する該電解質の比抵抗の比率は、100、000Hzないし0.01Hzの周波数領域で5Vの正弦波電圧で複合インピーダンス測定の結果では、0.10より大きいことを特徴とする電気化学電池。

【請求項39】 上記流動性有機溶液電解質がエチレンカーボネート2体積部とジメチルカーボネート1体積部よりなる溶剤混合物に1.0M  $\text{LiClO}_4$  を含む請求項38記載の電気化学電池。

【請求項40】 上記ポリマー結合剤を、ポリ塩化ビニル、ポリビニリデン フルオライドヘキサフルオロプロピレン コポリマーおよびエチレンプロピレンヘキサディエン モノマーのグループより選択される材料でなした請求項38記載の電気化学電池。

【請求項41】 上記固体粒状材料を、シリカエーロゲル、ガス化シリカ、シリカゲル、シリカハイドロゲル、シリカキセロゲル、シリカゾル、コロイド質シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリン、タルク、ケイ藻土、カルシウムシリケート、カルシウムカーボナ

ト、マグネシウムカーボナイト、およびこれらの混合物のグループより選択される材料でなした請求項38記載の電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気化学電池およびその製造に関し、特に2つの電導性表面間に電気絶縁性セパレータを形成する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】 ミクロエレクトロニクス技術では大規模な統合化の傾向が続いており、エレクトロニクス産業においても、小型かつ高品質の電子機器のための新しい材料や新しい製造方法の研究が進められている。特に、ポータブルコンピュータ、電話、オーディオ、ビデオ機器、ペースメーカといったポータブル電子機器用の高エネルギー、高出力密度の電気化学電源の製造に関する研究が進められている。

【0003】 単位容積あたりの出力の増大および放電特性の向上は、より薄型のセパレータ層を具備したより薄型の電気化学電池が製造できるかどうかにかかっている。薄型セパレータ(50μ未満)の保守および信頼性は非常に重要で、この10年間、これらに関心が高まってきた。セパレータは電気化学電池内で負極(anode)を正極(cathode)から物理的、電氣的に隔て、電池内での短絡を防ぐ機能を有している。セパレータは電気絶縁材でなければならない。セパレータは更に、負極と正極との間のイオン移動を可能にしなければならない。通常、セパレータは複数のマット、ペレット、紙、ポリマーシートで構成され、それらの流通孔構造中に電解質を含んでいる。

【0004】 セパレータが負極および正極と密着し、電極の充電あるいは放電により、セパレータの連続する気孔中の電解質相を通してイオン電導が生じる。それ故、セパレータは寸法的に安定で、多孔性で、電解質吸収力と保持力が高く、耐イオン性が低くなければならない。セパレータは又柔軟性を必要とする。セパレータは放電中および/または充電中に負極および正極に生じる電気化学的膨張および収縮に対応できなければならない。また、電池の熱的膨張、収縮にも対応できなければならない。

【0005】 セパレータには耐酸化性、耐還元性も必要である。電解質中で不溶性でなければならない。電池の他の構成材料や電池内で生じた反応生成物に対し耐腐食性を有しなければならない。セパレータの物理的・化学的特性は電気化学電池の製造に用いられる装置や方法と調和するものでなければならない。セパレータは電気化学電池の製造時、保管時、使用時に熱的に安定でなければならない。

【0006】 最後に、耐イオン性を最小にするためにはセパレータは電気化学電池の製造方法や希望する性能を

考慮して実用上可能な限り薄くしなければならない。従来例では、ガス化シリカ、シリカゲル、セリカエアロゲル、シリカキセロゲル、シリカハイドロゲル、シリカゾル、コロイド質シリカといったシリコン酸化物材料を用いることにより、これらの特性の一部を得ることができた。アルミナ、マグネシア、カオリン、タルク、ケイ藻土、カルシウムシリケート、アルミナシリケート、カルシウムカーボネート、マグネシウムカーボネートといったその他の材料もセパレータの不活性充填材、増量材、流通孔形成材として用いられている。

【0007】従来例では、これらの材料を種々応用することにより種々の電気化学電池用セパレータ／電解質構造が開発されている。一般に、これら従来構造はイオン導電ゲル、ペレット、イオン導電固体、液体電解質充填多孔性セパレータとして構成される。例えば、一従来例では、ガス化シリカが塩酸電解質のゲル化剤として用いられる。シリカー塩酸ゲルは重合発泡体に含浸され、塩化物イオンの移動が必要な酸化還元電池用イオン選別セパレータ部材を構成する。同様に、他の従来例では、シリカゲルが硫酸電解質の固定に用いられ、密閉乾式蓄電池の製造方法を提供する。

【0008】例えば、熱電池技術においては、セパレータ部材は異なる方法で製造される。セパレータ部材は、ガス化シリカと電解質塩の混合、溶融物をペレット状にプレスして製造される。得られたペレット状セパレータは熱電池セルの正極と負極の間に配設される。加熱により、ペレット中の電解質塩は溶融してイオン導電性を示し、電池セルを活性化する。高温では、熱電池セパレータ部材は多孔性ガス化シリカマトリックス中の溶融塩の毛管力により保持され、セパレータ形状保持に他の結合剤を必要としない。

【0009】しかしながら、この技術は常温型電池セルの製造には適用されていない。これは、常温型電池の電解質の大部分の毛管力が弱く、非拘束のシリカー電解質構造の保持には不十分なためである。それ故、常温型電池用セパレータは厚肉で、サイズ、形状が限られる。更に、薄膜電池技術では、塩化ガス化シリカあるいはアルミナが固体電解質作成用無機充填剤として用いられる。この電解質膜はポリマーマトリックス材料、電解質塩、相溶性溶剤（可塑剤）、架橋剤、および微細充填材料を組み合わせる構成される。構造は非多孔性で、柔軟で自立型のポリマー電解質膜である。

【0010】この電解質膜では、イオン電導が、電解質可塑化ポリマー中で固体状態で生じる。特に、無機充填剤の添加により、電解質膜の物理的強度が向上し、電解質吸収レベルおよび可塑剤の置換が実質的に増大する。その結果、セパレータは不要となり固体電解質が陰極を陽極から隔てる目的を果たす。薄膜電池技術では、スクリーン印刷法やステンシル印刷法を用いて固体電解質膜が電極部材の表面に容易に印刷できる。しかしながら、

別体のセパレータ部材を設けないと、電解質が圧縮されて電極部材の短絡および／または変位を招く。実際は、スクリーン印刷あるいはステンシル印刷された”スタッド”あるいは”スタンドオフ”によりこの状態は改良され、電極部材や固体電解質部材を圧縮に対し強化する。

【0011】しかしながら、固体電解質のイオン導電性は低く、特に高率の充電および／または放電が必要な場合には、薄膜電池の使用は制限される。”スタッド”あるいは”スタンドオフ”は、電気化学コンデンサーの電極部材の表面に同様にしてスクリーン印刷あるいはステンシル印刷され得る。この場合には、スタンドオフの強度を高めるためにシリカ補強エポキシポリマーが用いられる。

【0012】従来より、液体電解質を用いたシリカ含有微孔性セパレータ構造の製造に多大な努力がなされている。この構造の例として、有機シリコンポリマーよりなる微孔性シリカセパレータやシリカ充填材およびポリマー結合剤を含む複合セパレータがある。二次電池技術では、例えば、有機シリコンポリマー溶液を分解させることにより、微孔性シリカセパレータの超薄型層をリチウム化した三元遷移金属酸化物電極上に形成することができる。製造時には、有機シリコンポリマー溶液の薄い層が電池電極の表面に塗布される。溶剤除去のための乾燥後、塗膜は加硫され、ガラス状膜となり、その後プラズマ酸化されて膜内に微細孔を形成する。得られたうね状で開孔を有するケイ酸塩フィルムはセパレータとして作用する。しかしながら、活性電極がプラズマによって必要以上に酸化されないよう気をつけなければならない。

【0013】従来例では、上記のシリカあるいは非シリカ充填材の多くが、複合構造を有する微孔性電池セパレータの製造に用いられている。これらの充填材は微細に分離した固体粒子として作られ、微孔性セパレータを多孔性とするとともに、セパレータの製造に用いられるポリマー結合剤を強化する媒体として用いられる。セパレータ材料の複合的特質により、セパレータは高強度、高柔軟性を示す。

【0014】代表的な方法では、固体粒状材料に結合剤を混合し、さらに適切な溶剤を混合してペーストを形成する。このペーストを押し出してシート状とし、その後このシート材料を加硫することにより、溶剤を除去するとともに、多孔性のセパレータが得られる。初期には、シリカゲルが高分子量ポリオレフィン結合剤を含む微孔性セパレータ用の無機充填材および増量材として用いられた。同様に、沈降無定形シリカが微孔性ポリマー電池セパレータの製造に用いられた。これらのセパレータでは、少量（30%以下）のシリカを用いてポリマー材料を強化し、多孔質とした。

【0015】別の従来例では、ポリマーおよびシリカ充填材よりなり、シリカ充填材を複合マトリックスの最高97%含む電池セパレータもある。この場合、充填材と



しては沈降シリカあるいはガス状のシリカが好ましい。しかしながら、このように多量のシリカ充填剤を含有するとセパレータの機械的特性に悪影響を及ぼし、その強度および柔軟性を低下させる。これらの問題を解決するために、従来、上記複合セパレータ部材を繊維状ポリマーシートの両面に押し出し、積層することにより、セパレータ部材の強度および柔軟性を向上させ、自立性を付与していた。

【0016】上記従来方法により機能的複合セパレータが得られたが、これらの方法は比較的肉厚のセパレータ層を提供するもので、電極間に過度の隔離を引き起こしてセパレータの全抵抗を増大させる。更に、生成物が非常に小さいため、製造中の材料の取り扱いに問題があり、製造コストや労力が増大する。同様に、電極とセパレータ部材との密着に整合性がないため電気化学電池構造中のセパレータ部材の正確で確実な位置決めを妨げ、電池容積を無駄にする。更に、電気化学電池のそのような非効率的組付けにより電池間の間隔が増大し、電池効率が更に低下する。

【0017】しかして、シリカとポリマーが、電気化学電源用セパレータの製造に用いられ、印刷方法が、印刷電気化学電源用固体電解質および充電貯蔵装置用微細隆起セパレータの製造に用いられる。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来例は、液体電解質電源用印刷多孔性セパレータを製造するとともに、最も好適なセパレータの特性すべてを達成する手段を備えていない。薄型で、製造容易で、安価で、多孔性で、化学的不活性で、電気化学的不活性で、不溶性で、熱的安定で、親液性で、整合性よく接合されるセパレータ部材が好ましい。

【0019】本発明はかかるセパレータの製造方法及びかかるセパレータをもつ化学電池を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記目的は、電気化学電池電極の電極表面にセパレータ前駆体溶液の薄い層を印刷する工程と、電極上でセパレータ前駆体溶液の薄い層を加硫して微孔性複合セパレータ部材に変化させる工程を有する本発明の方法により達成される。セパレータ前駆体溶液は、適切な溶剤に溶かしたポリマー結合剤の溶液に分散した固体粒状材料よりなるインクで構成される。好適実施例では、固体粒状材料はシリカエアロゲルであり、印刷セパレータの主要構成物質をなす。セパレータ前駆体溶液では、結合剤の固体粒状材料に対する比率は5/95ないし50/50の間で選択される。

【0021】インク溶液のポリマー結合剤は、エチレンプロピレンヘキサディエンモノマー (EPDM) を含むのが好ましい。インク溶液はまた、エチレンプロピレンヘキサディエンモノマー (EPDM) を溶かすための

1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン (THN) 溶剤を含む。インク溶液中の溶剤の含有量は質量で60%から95%の範囲である。

【0022】しかして、電極板上のセパレータ体は、流通孔空間と、ポリマー結合剤で互いに接合した固体粒子を含む固体セパレータ体との網状構造で構成される。その結果、セパレータは電気化学電池の電極上で多孔性複合層となる。この構造は、非自立性で、極薄で、柔軟性があり、その下の電極表面に整合性よく接合する。本発明には多くの態様がある。本発明の一態様では、電極を有する電気化学電池用多孔性複合セパレータの製造方法が提供される。この方法は、電極上にセパレータ前駆体溶液を配置する工程と、セパレータ前駆体溶液を変化させて、電極に密着する多孔性複合セパレータを形成する工程よりなる。セパレータ前駆体溶液は固体粒子とポリマー結合剤を含んでいる。ポリマー結合剤の粒状材料に対する比率は5/95から50/50の間で選択される。

【0023】本発明の別の態様では、電極を有する電気化学電池用多孔性複合セパレータの製造方法が提供される。この方法は、電極上にセパレータ前駆体溶液を配置する工程と、セパレータ前駆体溶液を加硫して電極に密着する多孔性複合セパレータを形成する工程よりなる。セパレータ前駆体溶液は質量で60%から95%の1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン (THN) 溶剤を含む。

【0024】本発明の別の態様では、第一の電極材料層を有する電気化学電池が提供される。電気化学電池は、第一の電極材料上に設けた多孔性複合セパレータ材料層と、多孔性複合層上に設けた第二の電極材料層と液体電解質とよりなる。セパレータ材料は第一の電極材料層に密着して複数の微細孔を構成する。液体電解質は多孔性複合セパレータ材料の複数の流通孔内に含まれ、電解質は第一および第二の電極層間の電導媒体となる。

【0025】セパレータ材料は固体粒状材料と、固体粒状材料を保持する結合剤よりなる複合構造を有している。結合剤の固体粒状材料に対する比率は5/95から50/50の間で選択される。本発明の別の態様では、第一の電極材料層を有する電気化学電池が提供される。電気化学電池は、第一の電極材料上に設けた多孔性複合セパレータ材料層と、多孔性複合層上に設けた第二の電極材料層と液体電解質とよりなる。セパレータ材料は第一の電極材料層に密着して複数の微細孔を構成する。液体電解質は多孔性複合セパレータ材料の複数の流通孔内に含まれ、電解質は第一および第二の電極層間の電導媒体となる。

【0026】セパレータ材料は固体粒状材料と、ポリマー結合剤と、ポリマー結合剤を溶かすための質量で60%ないし95%の1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン (THN) 溶剤とで作られる複合構造を有してい

る。結合剤の固体粒状材料に対する比率は5／95から50／50の間で選択される。本発明の又別の態様では、液体電解質—浸透性セパレータを有する電気化学電池が提供される。電気化学電池は、機械的支持用の電極上に直接支持された固体粒状材料層と、固体粒状材料用結合剤を含む。結合剤の固体粒状材料に対する比率は、上記液体電解質が固体粒状材料層を通して浸透するよう5／95から50／50の間で選択される。

【0027】本発明の別の態様では、電極を有する電気化学電池用微孔性セパレータの製造方法が提供される。方法は、固体粒状材料と、固体粒状材料用結合剤と、結合剤を溶かすための溶剤を含む溶液を配置して電極上にセパレータの連続層を印刷し、その後この層を加硫して微細孔を形成する。結合剤の固体粒状材料に対する比率は5／95から50／50の間で選択される。

【0028】本発明の別の態様では、電極を具備した液体電解質—浸透性セパレータを有する電気化学電池が提供される。セパレータは、薄くて自立しないため直接電極上に支持される固体粒状材料マトリックスと、固体粒状材料を、液体電解質が固体粒状材料層を浸透するようなオープンマトリックス状態に保持するに十分な結合剤とを含む。結合剤の固体粒状材料に対する比率は、5／95から50／50の間で選ばれる。

【0029】本発明の更に別の態様では、電極を有する電気化学電池用微孔性セパレータの製造方法が提供される。方法は固体粒状材料と、固体粒状材料用ポリマー結合剤とポリマー結合剤を溶かすための質量で60％ないし95％の1，2，3，4-テトラヒドロナフタレン（THN）溶剤とよりなる溶液を配置して、電極上にセパレータの連続層を整合性よく接合する工程と、その後この層を加硫して微細孔を形成する工程とを含む。ポリマー結合剤の固体粒状材料に対する比率は5／95から50／50の間で選択される。

【0030】本発明の別の態様では、電極を有する電気化学電池が提供される。電気化学電池はシリカ粒子のまろいが連続する層を有している。シリカ粒子は非連続で間に空隙がある。この層にはギャップがなく、連続しているので、互いに近接する電極間に短絡が生じない。層はもろく、すなわち自立性がないので、電極に直接支持され、流動性有機溶液電解質が空隙に含まれる。非連続の層はシリカ粒子を保持するための結合剤を含んでおり、結合剤のシリカ粒子に対する比率は5／95から50／50の間で選択される。

【0031】本発明の更に別の態様では、電極を有する電気化学電池が提供される。電気化学電池は、間に空隙を有する固体粒子よりなる非連続のまろい層を電極に隣接して有し、また流動性有機溶液電解質が空隙に含まれる。このまろい層は固体粒子を保持するための結合剤を含んでおり、結合剤の固体粒子に対する比率は5／95から50／50の間で選択される。電解質の比抵抗の電

解質で充填されたセパレータの比抵抗に対する比率は、周波数領域100、000Hzないし0.01Hz、正弦波電圧5mVでの複合インピーダンス測定では、0.10より大きい。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明の前記ならびにそれ以外の目的および利点は添付図面に関連して記載した次の説明より充分明らかとなるであろう。下記に示すように、好適実施例の方法は、電極板上にインク状のセパレータ前駆体を選択的に印刷し、その後加硫して電気化学電池の電解質を保持可能な微孔性構造とする微孔性接合シリカセパレータの製造方法を提供する。

【0033】インク溶液から微孔性セパレータを形成する方法の一例は本出願人が現在出願中の米国出願番号08／767，468”電気化学電源用多孔性セパレータの製造方法”に記載されている。この出願の内容にここで言及する。この方法では、インク溶液は、PVDF結合剤（ポリビニリデンフルオライド—ヘキサフロロプロピレンコポリマー）を含むBEEA溶剤（2(2-ブトキシエトキシ）エチルアセテート）中にシリカエアロゲルを分散させることにより得られる。更に、この方法では、まずBEEA溶剤を蒸発させ、つづいてセパレータを加硫するという二段階熱処理法を用いる。

【0034】この方法の改良として、本発明の方法では、セパレータインク溶液は、THN（1，2，3，4-テトラヒドロナフタレン）中にEPDM結合剤（エチレン—プロピレン—ヘキサディエンモノマー）を溶かしてから、この溶液をシリカエアロゲルに加えることで得られる。この新規の方法では、一回のみの熱処理ですむ。

【0035】次に、図に従って説明する。図中同一の番号は同一の部分を示す。図1は負極層29、セパレータ／電解質層24および正極層19の三つの積層よりなる電気化学電池構造10を示している。各電極層は電極基板20、30および基板20、30上に形成した活物質15、16（電極）を有している。基板20、30は電極15、16用集電体を構成し、電気化学電池10の充電および放電サイクル中に電流を流す。セパレータ層は負極活物質15および正極活物質16と密着して設けたセパレータ部材25を有する。

【0036】本発明によれば、電気化学電池10のセパレータ部材25は多孔性複合材料よりなる。本発明によって得られたセパレータ層25は非常に薄くても高い性能を有し、電池をこれまでになく小さくし得るとともに、粒状の補強材を具備した従来のセパレータより優れた性能を有する。本発明のセパレータ部材25の多孔性複合マトリックス構造は図2に顕微鏡レベルで示されており、セパレータ前駆体溶液を加硫して作られる固体粒子32とポリマー結合剤34の適切な混合物よりなる。セパレータ前駆体は溶剤中に溶けたポリマー結合剤溶液



に分散した固体粒状材料よりなるインクを構成する。このセパレータインクは電極活物質15、16（負極および／または正極）の表面に印刷され、溶剤は蒸発により除去されセパレータ部材を形成する。

【0037】本発明のセパレータ25の薄く、多孔性で、柔軟性のある構造は印刷工程およびセパレータ25を印刷するインク構成により生じる。印刷セパレータ25の主要材料である固体粒状材料は、電気化学電池10の電解質に対しては親液性であることが望ましく、印刷用インクの溶剤中に分散される必要がある。固体粒状材料として用いられる材料は特に限定しないが、シリカエアロゲル、ガス化シリカ、シリカゲル、シリカハイドロゲル、シリカキセロゲル、シリカゾル、コロイド質シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、カオリン、タルク、ケイ藻土、カルシウムシリケート、アルミニウムシリケート、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、およびこれらの組み合わせがある。

【0038】本発明のセパレータをアルカリ性電解質水溶液を含む電気化学セルに用いる場合、アルミナとマグネシアが好適な粒状材料であると認められる。一方、本発明のセパレータを酸性電解質水溶液あるいは電解質非水溶液を含む電気化学セルに用いる場合、シリカガス、シリカゲル、シリカハイドロゲル、シリカキセロゲル、シリカエアロゲルが好適な粒状材料であると認められる。

【0039】現在考えられる好適な粒状材料は大部分の電気化学電池電解質によって湿潤され得るシリカエアロゲルである。シリカエアロゲルは好適なインク溶剤中に簡単に分散し得る材料として特に有望である。好適な粒径は約0.01 $\mu$ mから約3.0 $\mu$ mの範囲である。分散性向上のためエアロゲルに種々の表面改質がなされ得るがエアロゲルは安価であり、高純度で、好適な印刷工程に適した粒子径で利用し得る。

【0040】ポリマー結合剤が単一のポリマー、ポリマーの混合物、あるいはポリマーとコポリマーの混合物で構成されることは当業者には知られている。モノマーはインクに含んでよいが、セパレータ印刷後重合される。インク中のポリマーはセパレータ印刷後化学的あるいは適当な照射により架橋してもよい。これらの目的のために用いられる結合剤にはポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニリデン フルオライドーヘキサフルオロプロピレンビニリデン コポリマー（PVDF）およびエチレンープロピレンーヘキサディエン エラストマー（EPHE）としても知られるエチレンープロピレンーヘキサディエン モノマー（EPDM）がある。

【0041】好適実施例の方法では、セパレータインク溶液は、結合剤ポリマーを溶媒中に溶かし、その後固体粒状材料を結合剤ー溶剤溶液中に分散させることにより形成される。固体粒状材料と結合剤ポリマーを混合して、より均一なセパレータ部材25を作るためにブレン

ダーのような種々の器具が用いられる。好適には、セパレータインクは、ポリマー結合剤の固体粒状材料に対する比率が約5/95から50/50の範囲、より好ましくは20/80から40/60の範囲となるよう構成される。必要であれば、他の材料をインク中に含んでもよい。

【0042】例えば、ぬれ性向上のために固体粒子の表面を改質する材料を用いてもよい。そのような材料は公知であり、マグネシウムシリカフルオライドあるいはトリトンX-100<sup>TM</sup>（ユニオンカーバイド、ダンベリ、CT）、サルフィノール<sup>TM</sup>（エア プロダクツ、ツレントン、NJ）あるいはフルオラッド<sup>TM</sup>（3M、セントポール、MN）のような界面活性剤がその例である。電気化学電池の材料およびインク材料との相溶性を有する固体の混合物で、本発明のセパレータインクを構成してもよい。

【0043】本発明で用いる溶剤はポリマー結合剤を溶かす溶剤あるいはそれらの混合物でよい。特に好ましい溶剤は、アルドゥリッヒケミカルカンパニー、ミルウォーキー、ウイスコンシンより入手し得るようなTHN（1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン）である。通常、セパレータインクの溶剤含有量は質量で60%から95%の範囲である。しかしながら、この範囲は結合剤、シリカの種類および印刷方法により決定される。ポリマー結合剤の固体粒子に対する比率が決まると、溶剤の組成および割合が、インクの粘度が次の印刷工程に適するように調整される。

【0044】好適な実施例では、セパレータインク溶液は攪拌時には比較的低粘度であり、静止時には比較的高粘度を有する。しかして、インク溶液は流動性で、印刷工程を可能にするとともに、電極表面への印刷時には非流動性となる特徴を有する。それ故、印刷工程では、インク溶液は公知のスクリーンあるいはステンシル印刷技術を用いて電極表面に容易に塗布できる。しかしながら、一旦電極表面に塗布すると、インク溶液は塗布部に留まって密着する。

【0045】セパレータインクを準備した後、この前駆体を公知の塗装、印刷方法により電極活物質（正極および／あるいは負極）の表面に印刷する。エレクトロニクスやグラフィックアートでは、厚膜インクおよび／またははんだペーストを印刷するためにスクリーンおよびステンシル印刷法が広く用いられている。通常、スクイージを用いて、模様を形成したスクリーンやステンシルからインクを押し出して印刷パターンを形成する。そのために、マサチューセッツ、フランクリンのMPMコーポレーションあるいはマサチューセッツ、ブルintonのデハートより入手しうるスクリーン印刷機を用いる。しかしながら、当業者であれば、好適実施例の印刷工程は他の印刷及び塗装技術等の公知技術を用いて行い得ることは明らかであろう。

【0046】好適実施例では、セパレータインクは先ず電極板に印刷される。セパレータインクはその後真空炉内で90-130℃の温度範囲で1-200トルの圧力範囲で約8から15時間加硫される。この温度範囲で、溶剤の除去および結合剤の加硫の両方が行われる。そのため、熱処理は一つの工程で行い得る。電極上に形成されるセパレータ部材の厚みはセパレータインクの粘度および印刷工程によりコントロールされる。

【0047】セパレータインクからセパレータへの変形条件は選択されるポリマー結合剤によって決まることを認識しなければならない。例えば、結合剤ポリマーがUV加硫可能ポリマーである場合、加硫工程もUV加硫技術を用いて行われ得る。UV加硫可能ポリマー結合剤

(例えばウレタン)を用いる場合、90-130℃で乾燥後UV光が結合剤を加硫する。結合剤が触媒的に加硫可能なポリマー(例えばシリコン樹脂)である場合、加硫工程は名目温度(例えば150℃)で触媒的にやり得る。

【0048】加硫工程により、電極板上のセパレータ体は、図2に示すように、流通孔空間と、ポリマー結合剤で接合された固体粒子よりなる固体セパレータ体との網状構造で構成される。実際は、セパレータの固体部は電極板に配置され、整合性よく電極板に接合される複合構造を構成する。複合構造は固体粒子の剛性とポリマー結合剤の柔軟性とを有している。その結果、電極の高機械的強度が機械的支持用に利用されるので、薄く、非自立性の複合セパレータ部材が形成される。

【0049】本発明の薄膜セパレータ25(図1)は整合性よく電極活物質表面に接合して多孔性で融合した積層構造を形成し、材料取り扱い問題を実質的に解消し、非自立性超薄型セパレータを可能にする。本発明の印刷工程により、本発明の複合セパレータ部材は、幾何学的形状が印刷方法に合ういかなる適切な電極構造にも配列され、位置決めされ、接合され得る。類似の印刷方法で表面活物質15、16が印刷された電極上にセパレータを印刷すれば、製造上更に有利である。

【0050】すなわち、電極の活物質15、16の印刷に用いられる溶剤やポリマー結合剤と同じ溶剤や結合剤をセパレータインクに用いると特に有利である。この場合、生成された積層セパレータ/電極構造は同じ結合剤を含み、セパレータ/電極界面で結合剤構成に変化がない。この界面は製造中や作動中に生じる熱的、電気化学的膨張または収縮によって層割れすることが少ない。更に、セパレータ部材の電極部材への配置および接合により両部材が実質的に強化され、電気化学電池の組付けが簡単になる。しかして、この工程により、互いに別体のセパレータと電極部材の製造、位置決めおよび組付けに従来必要とされた手間のかかる作業が除かれる。

【0051】ここに記載の積層工程により、同じ組成のセパレータ部材を別個に扱わなければならなかった場合

には不可能であった5-100μの厚みのセパレータが可能となる。又、脆弱なため別体として製造出来ないような超薄型セパレータを隣接する電極上に直接製造することができ、電極はセパレータ支持に必要な強度を付与する。

【0052】本発明のセパレータは、セパレータインク溶剤が電極材料と相溶性であれば、電気化学電池の正極部材、負極部材、あるいは両電極表面に印刷してもよい。これらの電極部材は酸化物、硫化物、炭素化合物、金属、合金および金属間化合物よりなる。セパレータは、また、リチウムイオン電池の炭素負極、あるいは塩化チオニール、亜硫酸といった液状正極減極剤を用いた電池の炭素負極集電体に印刷してもよい。電極活物質はマンガン酸化物、コバルト酸化物、バナジウム酸化物あるいはニッケル酸化物といった活物質あるいはそれらの混合物よりなる。不活性充填剤、導電添加剤および結合剤も又、電極部材に混ぜることがある。本発明のセパレータは又、そのような複合構造上に印刷してもよい。

【0053】多孔性セパレータ部材を形成した後、電解質がセパレータ中に分散され、その後、他の電極がセパレータに強く押し付けられ電気化学電池を形成する。本発明では、電気化学電池とは、スーパーコンデンサー、ウルトラコンデンサーとしばしば称する電気化学コンデンサー、電解コンデンサー、一次および二次電池、燃料電池、電気化学センサー、化合物の電気化学合成および/または電気化学分解に用いられる電解電池を含む。本発明の一態様では、電解質で満たされると光学的に透明となるセパレータを提供し、これらのセパレータは、光子補助酸化還元反応を利用する電気化学電池でも利用される。

【0054】本発明は異なる用途や条件に合うような変更が可能である。次に示す諸例は本発明の説明のためのものであって、本発明は、これらに限定されない。

#### 例1

セパレータインクが5%EPDM結合剤(エチレンプロピレンヘキサディエンモノマー、NORDEL<sup>®</sup>炭化水素ゴム2722EPEL,デュポンエラストマー)を95%THN(1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン)に溶解させて得られた。この溶液は秤量のシリカエアロゲル(Silicron<sup>®</sup>G-130,300m<sup>2</sup>/g,SCMコーポレーション、このエアロゲルは表面改質されインク溶剤中での分散が改良されている)に加えられた。結合剤とシリカの比率が40/60となるまで、シリカエアロゲルに溶液が加えられた。このペーストは3ロールミル上で混ぜられた。この作業中に、インク粘度がその後の印刷に適する粘度となるよう、溶剤構成が調整された。通常、インクの溶剤含有量は60%から90%である。

【0055】上記インクはアルミニウム箔集電体上に四角のパターンでスクリーン印刷された。付着したインク

はその後真空炉中で110℃、10時間乾燥した。この加熱工程の温度と時間は、溶剤、インク製造に用いた結合剤、および付着したインクの厚みにより決まる。この加熱工程の後、セパレータの厚みがマイクロメータで測定された。セパレータは17μであった。電解質（エチレンカーボネート2体積部とジメチルカーボネート1体積部よりなる溶剤混合物に1.0M LiClO<sub>4</sub>）がセパレータに分散され、アルミニウムの対向電極がセパレータに押し付けられてアルミニウム／セパレータ／アルミニウム電池を形成する。

【0056】電解質充填セパレータの比イオン抵抗が、アルミニウム／セパレータ／アルミニウム電池の誘導抵抗0の時の複合インピーダンス測定値より演算された。セパレータのイオン伝導効率は $\rho^\circ / \rho$ で表される。ここで、 $\rho^\circ$ は電解質の比抵抗であり、 $\rho$ は電解質充填セパレータの測定比抵抗である。この電池では、 $\rho^\circ / \rho = 0.31$ である。

#### 例2

セパレータインクがシリカエアロゲル（Si1CRON<sup>R</sup> G-130, 300m<sup>2</sup>/g, SCMコーポレーション、このエアロゲルは表面改質されインク溶剤中での分散が改良されている）をPVDF結合剤（ポリビニリデンフルオライドヘキサフルオロプロピレンコポリマー、KYNAR<sup>R</sup> Flex 2801, Elf Atochem）と乾燥混合して得られた。この混合物はインク溶剤（BEEA, 2（2-ブトキシエトキシ）エチルアセテート）に段階的に加えられ、ペーストを形成した。ペーストは3ロールミル上で混ぜられた。エアロゲル-PVDF混合物の残りは3ロールミル上でペースト状に混合された。インクはシリカエアロゲル85部に対しPVDF結合剤15部の比率となるよう調整された。この比率は約5：95（PVDF：シリカエアロゲル）から33：65の範囲である。薄いセパレータを印刷する際には、より高いPVDF含有量が好ましく、厚いセパレータには低PVDF含有量が用いられる。PVDF：シリカエアロゲルの比率を決めた後、インク粘度が次のスクリーン印刷に適する粘度となるよう溶剤構成が調整された。通常、インクの溶剤含有量は質量で60％から75％である。

【0057】上記インクはニッケル集電体上に四角のパターンでスクリーン印刷された。付着したインクをその後真空炉中で100℃、16時間乾燥（BEEA溶剤を除去）し、その後対流炉中で210℃、10分乾燥（P

VD F結合剤を溶解）した。これらの2つの加熱工程の温度と時間は溶剤、インク調整に用いる結合剤、および付着したインクの厚みにより決まる。この加熱工程の後、セパレータの厚みがマイクロメータで測定された。セパレータは55μであった。

【0058】電解質（プロピレンカーボネートに1.0M LiClO<sub>4</sub>）がセパレータ中に分散され、ニッケルの対向電極がセパレータに押し付けられてニッケル／セパレータ／ニッケル電池を形成する。この電池の複合インピーダンスが100、000Hzから0.01Hzの周波数範囲にわたって5mVの正弦波電圧振幅を用いて測定された。電解質充填セパレータの比イオン抵抗が、ニッケル／セパレータ／ニッケル電池の誘導抵抗が0の時の複合インピーダンス測定値より演算された。この電池では、 $\rho^\circ / \rho = 0.39$ である。

#### 例3

シリカエアロゲルに代えてアルミナがPVDF30部に対し70部の比率でセパレータインクに用いられた以外は例2と同じテストがなされた。このセパレータの厚みは97μであった。 $\rho^\circ / \rho = 0.39$ である。

#### 例4

シリカエアロゲルに代えてチタニアがPVDF15部に対し85部の比率でセパレータインクに用いられた以外は例2と同じテストがなされた。このセパレータの厚みは77μであった。 $\rho^\circ / \rho = 0.10$ である。

【0059】しかして、本発明の好適実施例についての記載は本発明の基本的で新規な特徴を示し、記述し、指摘しているが、当業者であれば、本発明の精神から離れない限りにおいて、その装置、方法、用途に、種々の省略、代用、変更をし得ることは明らかである。従って、本発明の範囲は上記記載に限るものではなく、請求項によって限定されるべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 模範的電気化学電池構造の略断面図である。

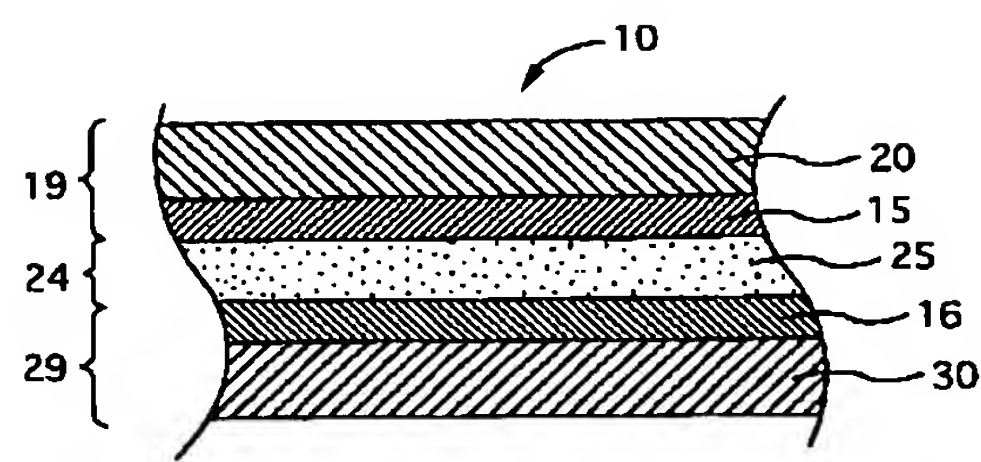
【図2】 本発明のセパレータの構造の高倍率拡大略図である。

#### 【符号の説明】

10…電気化学電池構造	15…活物質	16…活物質
19…正極層		
20…電極基板	24…セパレータ／電解質層	25…セパレータ部材
29…負極層	30…電極基板	32…固体粒子
34…ポリマー結合材		



【図1】



【図2】

